

УДК 538.911

ЭНЕРГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СОБСТВЕННЫХ И ПРИМЕСНЫХ ДЕФЕКТОВ ДИОКСИДА ОЛОВА

А.А. УНАНЯН, М.А. АГАМАЛЯН, В.М. АРУТЮНЯН, А.А. ЗАКАРЯН*

Ереванский государственный университет, Ереван, Армения

*e-mail: hayk.zakaryan@ysu.am

(Поступила в редакцию 10 мая 2019 г.)

Дефекты в диоксиде олова определяют основные его характеристики, которые используются в газовых сенсорах. Были исследованы собственные и примесные дефекты в диоксиде олова при помощи теории функционала плотности. Показано, что среди нейтральных дефектов в основном преобладают вакансии кислорода, а при легировании кобальтом, примесные атомы занимают узлы атомов олова. Найденные структуры дефектов объясняют некоторые ранее полученные противоречивые экспериментальные результаты.

1. Введение

Полупроводниковые материалы используются повседневно [1]. Основная причина использования полупроводниковых материалов для сенсоров – это способность менять характеристики материала при малейшем изменении, например концентрации дефектов и примесей в нем [2–4]. Диоксид олова (SnO_2) является одним из таких материалов, это широкозонный полупроводник (3.6 эВ) с высокой подвижностью электронов [5]. Допированием этого полупроводника можно увеличивать проводимость, не меняя его зонную структуру. Поэтому чувствительную часть полупроводниковых газовых сенсоров легируют различными металлами (Mo, V, Al, Ru, In, Ge, Sb, Co), улучшая такие параметры сенсоров, как чувствительность и селективность [6]. Кроме допирования используют также композиты с различными наночастицами и 2D материалами [7].

Основные детектируемые газы это как безопасные газы (H_2O , O_3 , H_2 , H_2O_2), так и опасные для человека (CO , CO_2 и NO_2) [1,2,5,8,9]. Такие газы как пероксид водорода (H_2O_2), озон (O_3), водород (H_2) являются восстановительными газами, они хорошо детектируются при легировании диоксида олова кобальтом ($\text{SnO}_2\text{:Co}$) [10]. Выполнено много экспериментальных и теоретических работ для исследования характеристик такого материала. Однако результаты и экспериментальные, и теоретические работ противоречивы [10,11].

При исследовании адсорбции восстановительных газов на легированном кобальтом диоксиде олова (3.125, 6.25, 12.5, 18.75 атомных %) стало ясно, что при малом легировании (< 4 ат.%) чувствительность сенсора увеличивается [10]. Было предложено несколько объяснений, однако в ходе экспериментов стало ясно, что основная причина кроется в увеличении вакансии кислорода (V_O) при легировании менее чем 4 ат.%. При высоких атомных процентах легирования материал уже становился твердым раствором и менял кристаллическую структуру. В другой экспериментальной работе установлено, что легирование кобальтом менее чем 4 ат.%, приводит к уменьшению вакансии кислорода (V_O) и к увеличению междоузельных дефектов олова (Sn_i) [11].

Видно, что эти две работы противоречивы, поэтому остаются неясными и структура дефектов примеси кобальта при меньших процентах легирования, и причины увеличения проводимости. Целью нашей работы является установление структуры примесного дефекта в диоксиде олова при помощи теории функционала плотности.

2. Теории и методы расчетов

Расчеты структур проведены с использованием теории и функциональной плотности [12,13]. Последняя использует первые принципы квантовой механики, они очень эффективны для объяснения атомарных процессов и выше указанных противоречий. Такие расчеты были выполнены нами с помощью программного пакета Quantum Espresso [14,15] на кластерах Института проблем информатики и автоматизации НАН РА [16] и ISTC foundation. Обменно-корреляционный функционал взят в обобщенном градиенте приближения (generalized gradient approximations, GGA) в уточненной модели Пердью–Берка–Эрнзерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof, PBE) [17]. Для базиса электронных волн использованы плоские волны с граничной энергией 75 Ридберг (Ry), псевдопотенциалы выбраны типа проектора расширенной волны (Project Augmented Wave, PAW). Для описания материала был использован метод суперячейки (supercell), которая повторяет структуру элементарной ячейки но расширена в $2 \times 2 \times 3$ раза и имеет 72 атома. Для описания зоны Бриллюэна была использована схема Мокхорст–Пака с $3 \times 3 \times 3$ сеткой в обратном (k) пространстве. Релаксация структуры проводилась по алгоритму сопряженных градиентов, в течении которой размеры ячейки были также релаксированы.

С помощью Quantum Espresso можно найти энергию чистой и легированной ячейки. Стабильными структурами будут считаться те, у которых энергия формирования точечного дефекта в ячейке будет наименьшей. Энергия формирования дефекта рассчитывается по следующей формуле [18–22]:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{DFT}} - E_{\text{pure}} - n_x \mu_x + E_{\text{corr}} + q(\varepsilon_{\text{VBM}} + \varepsilon_F - \Delta V_{0/p}), \quad (1)$$

где E_{form} – энергия формирования дефекта, E_{DFT} – энергия суперячейки, рассчитанная с помощью Quantum Espresso, E_{pure} – энергия суперячейки без дефектов, n_x – количество атомов ($x=\text{Sn, Co, O}$), которые были добавлены или удалены для создания дефекта, μ_x – химический потенциал атомов, E_{corr} – энергия для коррекции периодичных повторений структур дефектов, q – заряд дефекта, ε_{VBM} – максимум валентной зоны, ε_F – Ферми энергия, $\Delta V_{0/p}$ – потенциал выравнивания электростатической энергии заряженного дефекта суперячейки.

В наших расчетах мы не исследованы заряженные дефекты, как было сделано в [23]. При больших суперячейках можно считать, что заряды остаются в ячейке, а сама ячейка остается нейтральной.

3. Результаты и их обсуждение

Кристаллы диоксида олова входят в пространственную группу $P42/mnm$ и имеют структурный тип рутила (рис.1). Параметры элементарной ячейки были рассчитаны с помощью теории функциональной плотности $a = 4.82 \text{ \AA}$, $c = 3.23 \text{ \AA}$ и $u = 0.607$, которые совпадают с экспериментальными значениями [11]. Структура рутила состоит из октаэдров, в центре которых находятся атомы металла олова, а в вершинах – атомы кислорода. В пределах октаэдра есть два типа Sn–O связей, они различны по длине ($2.09 \text{ \AA}$ и $2.08 \text{ \AA}$).

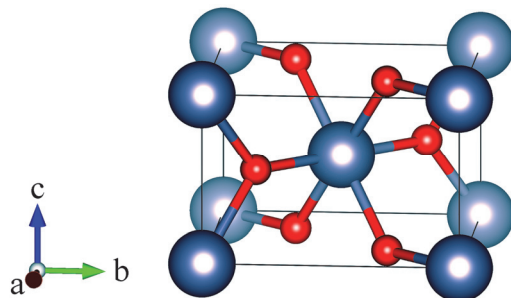


Рис.1. Элементарная ячейка рутиловой структуры SnO_2 . Маленькими кружками отмечены атомы кислорода, а большими – атомы олова.

Чистый кристалл SnO_2 имеет хорошую проводимость не смотря на большую запрещенную зону. Причина состоит в том, что в кристалле преобладают вакансии кислорода, которые создают донорные состояния вблизи зоны проводимости [11]. Для сравнения с экспериментом мы сперва рассчитали собственные дефекты, которые обозначены методом Крегера-Винка: V_{O} , V_{Sn} , Sn_i , $\text{Sn}_i + V_{\text{O}}$. Результаты расчетов приведены в таблице.

Примесные атомы кобальта могут образовать различные точечные дефекты. Как уже отмечалось из экспериментов не понятно какую структуру имеют

Энергии формирования дефектов

Дефект	$E_{\text{DFT}}, \text{Ry}$	n_{O}	n_{Sn}	n_{Co}	$E_{\text{form}}, \text{Ry}$
V_{O}	-12569.20698	-1	0	0	0.267104
V_{Sn}	-12168.03561	0	-1	0	0.895882
Co_{O}	-12730.96294	-1	0	1	0.570463
Co_{Sn}	-12330.73869	0	-1	1	0.252122
Sn_{i}	-13052.19534	0	1	0	0.858682
Co_{i}	-12772.42585	0	0	1	0.626219
$\text{Co}_{\text{Sn}} + \text{Sn}_{\text{i}} + V_{\text{O}}$	-12730.88775	-1	0	1	0.645652
$\text{Co}_{\text{Sn}} + V_{\text{O}}$	-12288.99312	-1	-1	1	0.479015
$\text{Sn}_{\text{i}} + V_{\text{O}}$	-13010.85445	-1	1	0	0.680898
$\text{Co}_{\text{i}} + V_{\text{O}}$	-12730.83791	-1	0	1	0.695491

дефекты, поэтому были рассчитаны разные структуры и их энергии формирования. В литературе указано, что атомы кобальта садятся на узле атома олова, однако теоретически это еще тоже не показано. Виды точечных дефектов и их энергии приведены на таблице.

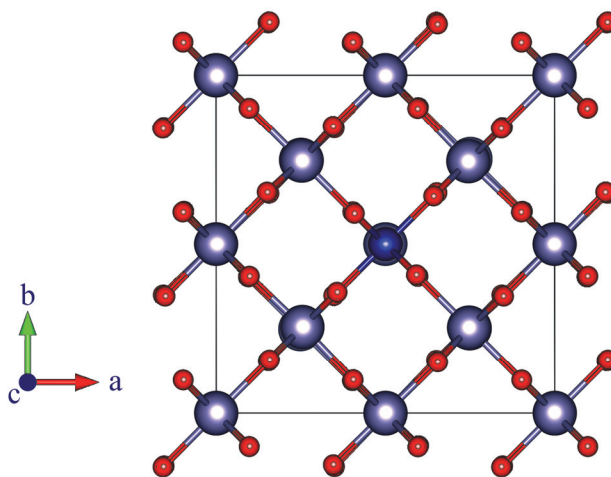


Рис.2. Суперячейка рутиловой структуры SnO_2 с дефектом Co_{Sn} . Маленькими кружками отмечены атомы кислорода, большими – олова, а в середине дефект кобальта.

Ясно, что из собственных точечных дефектов наименьшую энергию формирования имеет V_{O} , что соответствует данным, рассчитанным в других исследованиях. Из энергии формирования примесных дефектов, видно что

наименьшие энергии имеют дефекты Co_{Sn} и $\text{Co}_{\text{Sn}} + \text{V}_{\text{o}}$, из чего следует что атомы кобальта занимают узлы олова.

Если сравнить E_{form} дефектов, где атомы кобальта занимают узлы олова ($E_{\text{form}}(\text{Co}_{\text{Sn}}) < E_{\text{form}}(\text{Co}_{\text{Sn}} + \text{V}_{\text{o}}) < E_{\text{form}}(\text{Co}_{\text{Sn}} + \text{Sn}_{\text{i}} + \text{V}_{\text{o}})$), то видно будет, что дефект более стабилен, когда вакансии кислорода не присутствует в близи кобальта (Рис.2). Это совпадает с экспериментальными результатами [11], и объясняет противоречие с другими результатами.

4. Заключение

Собственные и примесные дефекты в диоксиде олова исследованы с помощью теории функционала плотности. В результате, оказалось, что атомы кобальта при образовании примесных дефектов занимают узлы атомов олова. Рассчитанные энергии формирования дефектов, где вакансии атомов кислорода не присутствует в близи кобальта, меньше, где они присутствуют, что означает, что количество вакансии кислорода уменьшается, что соответствует экспериментальным результатам.

Авторы благодарны Институту проблем информатики и автоматизации НАН РА (<http://cloud.asnet.am/>) и ISTC foundation (<https://istc.am/>) за компьютерные ресурсы предоставленные для расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.Z. Adamyan, Z.N. Adamyan, V.M. Aroutiounian, A.H. Arakelyan, K.J. Touryan, J.A. Turner. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 4101 (2007).
2. V. Aroutiounian. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 1145 (2007).
3. V. Aroutiounian. *Sensors & Transducers*, **223**, 9 (2018).
4. V. Aroutiounian. *Sensors & Transducers*, **228**, 1 (2018).
5. H. Zakaryan, V. Aroutiounian. *J. Contemp. Phys. (Armen. Acad. Sci.)*, **52**, 227 (2017).
6. C.-C. Hsu, Y.-R. Lo, Y.-C. Lin, Y.-C. Shi, P.-L. Li, C.-C. Hsu, Y.-R. Lo, Y.-C. Lin, Y.-C. Shi, P.-L. Li. *Sensors*, **15**, 25716 (2015).
7. E. Lee, Y.S. Yoon, D.J. Kim. *ACS Sensors*, **3**, 2045 (2018).
8. G. H. Shahkhatuni, V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan. *Armen. J. Phys.*, **11**, 153 (2018).
9. V. Aroutiounian, V. Arakelyan, M. Aleksanyan, G. Shahnazaryan, P. Kacer, P. Picha, J. Kovarik, J. Pekarek, B. Joost. *J. Sensors Sens. Syst.*, **7**, 281 (2018).
10. G. Korotcenkov, I. Boris, V. Brinzari, S.H. Han, B.K. Cho. *Sensors Actuators B Chem.*, **182**, 112 (2013).
11. S. Roy, A.G. Joshi, S. Chatterjee, A.K. Ghosh. *Nanoscale*, **10**, 10664 (2018).
12. W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
13. P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
14. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli,

- G.L. Chiarotti, et al.** J. Phys. Condens. Matter, **21**, 395502 (2009).
15. **J. Enkovaara, C. Rostgaard, J.J. Mortensen.** J. Phys. Condens. Matter, **29**, 465901 (2017).
16. **Y.H. Shoukourian, V.G. Sahakyan, H.V. Astsatryan.** "E-Infrastructures in Armenia: Virtual research environments," in Ninth International Conference on Computer Science and Information Technologies Revised Selected Papers (2013), pp. 1–7.
17. **G. Kresse, D. Joubert.** Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999).
18. **G. Makov, M.C. Payne.** Phys. Rev. B, **51**, 4014 (1995).
19. **M.H. Naik, M. Jain.** Comput. Phys. Commun., **226**, 114 (2018).
20. **C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, C.G. Van De Walle.** Rev. Mod. Phys., **86**, 253 (2014).
21. **C. Freysoldt, J. Neugebauer, C.G. Van De Walle.** Phys. Rev. Lett., **102**, 1 (2009).
22. **H.P. Komsa, A. Pasquarello.** Phys. Rev. Lett., **110**, 1 (2013).
23. **K.G. Godinho, A. Walsh, G.W. Watson.** J. Phys. Chem. C, **113**, 439 (2009).

ՍԵՓԱԿԱՆ ԵՎ ԽԱՌՆՈՒՐԴԱՅԻՆ ԴԵՖԵԿՏՆԵՐԻ ԿԱԶՄԱՎՈՐՄԱՆ
ԷՆԵՐԳԻԱՆ ԱՆԱԳԻ ԵՐԿՕՔՍԻԴՈՒՄ

Ա.Ա. ՀՈՒՆԱՆՅԱՆ, Մ.Ա. ԱՂԱՄԱԼՅԱՆ, Վ.Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Հ.Ա. ԶԱՔԱՐՅԱՆ

Անագի երկօքսիդում դեֆեկտների առկայությամբ է պայմանավորված նրա հիմնական պարամետրները, որոնք և լայնածավալ օգտագործվում են գազային սենսորներում: Խտության ֆունկցիոնալի տեսության միջոցով հետազոտվել են անագի երկօքսիդի սեփական և խառնուրդային դեֆեկտները: Ցույց է տրվել, որ չեզոք դեֆեկտների դեպքում, թթվածնի վականսիաները գերակշռում են, իսկ կոբալտով լեգիրացման ժամանակ կոբալտի ատոմները գրավում են անագի ատոմների հանգույցները: Գտնվել են դեֆեկտների շահավետ կառուցվածքները, որոնք բացատրում են նախկինում արված հակասական փորձարարական տվյալները:

FORMATION ENERGY OF INTRINSIC AND
IMPURITY DEFECTS IN TIN DIOXIDE

A.A. HUNANYAN, M.A. AGHAMALYAN,
V.M. AROUTIOUNIAN, H.A. ZAKARYAN

Defects in tin dioxide determine its main characteristics, which are widely used in gas sensors. Intrinsic and impurity defects are investigated using density functional theory. It was shown, that between uncharged defects the oxygen vacancy dominates and in the case of the cobalt doping, cobalt atoms occupy places of tin atoms. The structures of defects were found, which explain previously done contradictory experimental results.